

⑤

Int. Cl.:

C 07 c. 17/16

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 12 o. 2/01

12 o. 19/02

⑦

⑧

⑨

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 149 822

Aktenzeichen: P 21 49 822.6

Anmeldetag: 6. Oktober 1971

Offenlegungstag: 14. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

⑫

Unionspriorität

⑬

Datum: —

⑭

Land: —

⑮

Aktenzeichen: —

⑯

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Dichtkohlenwasserstoffen

⑰

Zusatz zu: —

⑱

Ausscheidung aus: —

⑲

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑳

Als Erfinder benannt: Schönlehen, Willibald, Dr., 6900 Heidelberg;  
Dietow, Joachim, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Hoffmann, Herwig, Dr., 6710 Frankenthal;  
Winderl, Siegfried, Dr., 6900 Heidelberg-Wicklengen

DT 2 149 822

Verfahren zur Herstellung von Dichlorkohlenwasserstoffen

1,4-Dichlorbuten-2 läßt sich durch Addition von Chlor an Butadien herstellen. Bei dieser Reaktion entstehen aber auch erhebliche Mengen des 1,2-Addukts.

Es ist auch bekannt, Dichlorbutane oder -pentane durch Umsetzung von cyclischen Äthern oder Diolen mit Chlorwasserstoff unter Druck oder drucklos, auch in Gegenwart von Katalysatoren, herzustellen. Eine Übersicht mit entsprechenden Literaturangaben findet sich beispielsweise bei Houben-Weyl, 4. Auflage, Band 5, 3. Teil, Seiten 835 f. und Seiten 838 f.

Hiernach ist z. B. aus der deutschen Patentschrift 894 554 die drucklose Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Aminhydrochlorids zu 1,4-Dichlorbutan und Wasser bekannt.

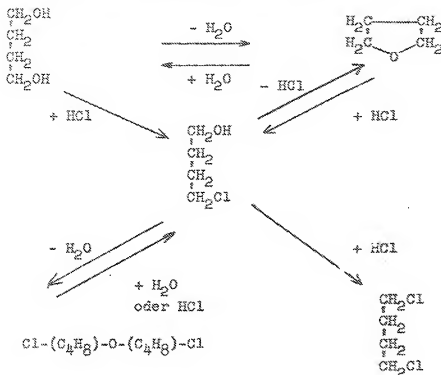
Nach der deutschen Patentschrift 926 186 kann Pentandiol-1,5 bzw. Tetrahydropyran sowie Butandiol-1,4 bzw. Tetrahydrofuran mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Zinkchlorid bei 60 bis 100°C drucklos zu 1,5-Dichlorpentan bzw. 1,4-Dichlorbutan und Wasser umgesetzt werden.

Aus diesen Angaben ist zu erkennen, daß Dichlorverbindungen, d. h. also Diester des Chlorwasserstoffs von Diolen, die zum Ringschluß zu cyclischen Äthern befähigt sind, sowohl aus den Diolen sowie aus den entsprechenden cyclischen Äthern erhalten werden können.

Es ist anzunehmen, daß bei den betreffenden Reaktionen die Dirole in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit den cyclischen Äthern im Gleichgewicht stehen oder doch zu dieser Gleichgewichtsreaktion befähigt sind.

Wie die nähere Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse ergibt,

bestehen noch eine Reihe anderer Gleichgewichte, die vereinfacht durch das nachstehende Schema wiedergegeben werden können.



Wie in der deutschen Patentschrift 926 186 näher beschrieben ist, benötigt man für die kontinuierliche Herstellung von solchen Dichlorkohlenwasserstoffen eine komplizierte Apparatur. Diese muß nämlich geeignet sein, das gewünschte Endprodukt aus dem Gleichgewichtssystem mehrerer Stoffe kontinuierlich abzutrennen.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, mit dem 1,4- und 1,5-Dichloralkane und -alkene aus 1,4- bzw. 1,5-Diolen von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder den entsprechenden cyclischen Äthern drucklos oder bei geringem Überdruck in einer einfachen, kontinuierlich arbeitenden Vorrichtung hergestellt werden können.

Erfindungsgegenstand ist demnach ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von in 1,4- oder 1,5-Stellung chlorierten Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung eines flüssigen Reaktionsgemisches aus 1,4- oder 1,5-Diolen und/oder entsprechenden cyclischen Äthern und Chlorwasserstoff - gegebenenfalls in Gegenwart eines Kataly-

sators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Dämpfe des siedenden Reaktionsgemisches derart fraktioniert, daß ein flüssiges Gemisch der Dichlorverbindung und Wasser einerseits und ein gasförmiges Gemisch von Chlorwasserstoff, cyclischem Äther und gegebenenfalls des Restes der Dichlorverbindung andererseits erhalten wird und das gasförmige Gemisch nach der Kondensation dem Reaktionsgemisch wieder zuführt.

Nach einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird auch ein Teil des Wassers, das im Gemisch mit der Dichlorverbindung angefallen ist, dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt, da sich gezeigt hat, daß die Anwesenheit einer genügenden Menge Wasser auf den Verlauf der Reaktion einen günstigen Einfluß hat.

Das Verfahren wird in einer weiter unten noch näher zu beschreibenden Ausführungsform mit besonderem Vorteil in der Weise (vgl. Fig.) ausgeführt, daß man

- a) in einem mit einer aufgesetzten und eine seitliche Entnahmestelle (6) aufweisende Kolonne (4, 5) versehenen Siedegefäß (1) das Diol bzw. den cyclischen Äther mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls einem Katalysator bei Siedetemperatur umsetzt,
- b) an der seitlichen Entnahmestelle der Kolonne ein flüssiges Gemisch der Dichlorverbindung und Wasser entnimmt und gegebenenfalls das hieraus abgeschiedene Wasser ganz oder teilweise in das Siedegefäß zurückführt und
- c) das am oberen Kolonnenende anfallende Gemisch von Chlorwasserstoff und cyclischem Äther dem Siedegefäß wieder zuführt.

Das Verfahren läßt sich mit besonderem Vorteil auf die Herstellung von 1,4-Dichlorbutan, 1,5-Dichlorpentan, 1,4-Dichlorbuten-2, 1,5-Dichlorpenten-2 und im allgemeinen auch von deren mit kurzkettigen Alkylgruppen substituierten Derivaten anwenden. Während die entsprechenden Diole im allgemeinen schwerflüchtig sind, siedeten die entsprechenden cyclischen Äther in der Regel leichter als die entsprechenden Dichlorverbindungen, was für die Durchführbarkeit des Verfahrens Voraussetzung ist.

Wie schon aus der deutschen Patentschrift 394 554 bekannt ist,

309824/1175

wird die Umsetzung, die dem beschriebenen Verfahren zugrundeliegt, durch Katalysatoren und zwar insbesondere durch die Chloride von tertiären und quaternären Aminen katalysiert. Die Anwendung dieser Katalysatoren ist selbstverständlich für die Durchführung dieses Verfahrens von Vorteil; sie ist jedoch für die Durchführbarkeit des Verfahrens nicht Bedingung.

Das Verfahren nach der Erfindung besteht somit kurz gesagt darin, aus den Dämpfen des Reaktionsgemisches eine flüssige Phase abzuscheiden, die außer dem bei der Reaktion entstehenden Wasser das gewünschte Reaktionsprodukt enthält und die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe sowie deren flüchtige Gleichgewichtsprodukte gasförmig zu gewinnen und dem Reaktionsgemisch - im allgemeinen in kondensierter Form - wieder zuzuführen.

Eine geeignete, sehr vorteilhafte und wenig aufwendige Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung besteht (Figur 1) im wesentlichen aus

- a) einem Siedegefäß (3), zu dem Versorgungsleitungen (1, 2) für die Ausgangsstoffe führen,
- b) einer unterteilten Fraktionierkolonne (4, 5), aus der eine flüssige Fraktion bei (6) abgezogen, gegebenenfalls der Rücklauf/teilung unterworfen und in dem Trenngefäß (7) nach wässriger (9) und organischer (8) Phase getrennt werden kann, sowie
- c) einem Kondensator (11) für die bei (10) anfallenden Dämpfe nicht umgesetzter Reaktionsteilnehmer, wobei mit Hilfe des Flüssigkeitssammlers bzw. Rücklaufteilers (12) und der Pumpe (13) das Rücklaufverhältnis des oberen Kolonnenteils eingestellt werden kann, Restgase über (14) entweichen können und die Reaktionsteilnehmer über (15) in das Reaktionsgefäß zurückgeführt werden können.

Im allgemeinen wird auch die Entnahmestelle (6) so ausgebildet sein, daß sie für die untere Kolonnenhälfte (4) als Rücklauf-teiler fungieren kann.

Legt man beispielsweise im Reaktionsgefäß Tributylaminhydrochlorid in wässriger Lösung vor und führt Butandiol-1,4 und HCl-Gas zu, so stellt sich im Siedegefäß eine Siedetemperatur von etwa 130°C

ein. Die aufsteigenden Dämpfe bestehen hauptsächlich aus Tetrahydrofuran, 1,4-Dichlorbutan, Wasser, Chlorwasserstoff, 1-Chlorbutanol-4 und Dichlorbutyläther.

Die beiden letzteren Verbindungen kondensieren im unteren Kolonnenteil und fließen unmittelbar in das Reaktionsgemisch zurück, wo sie weiteres Dichlorbutan bilden können. Im oberen Kolonnenteil kondensiert ein Dichlorbutan-Wasser-HCl-Gemisch, das mit Hilfe eines Rücklaufteilers teils als Rückfluß auf den unteren Kolonnenteil fließt, teils aus der Kolonne entnommen wird. Das entnommene Kondensat trennt sich in eine Dichlorbutanschicht und eine wässrige Schicht. Letztere wird teilweise in das Reaktionsgefäß zurückgeführt, um ein genügendes Ausdestillieren des Dichlorbutans zu ermöglichen. Überraschenderweise wird dadurch der Gesamtvorgang nicht gestört, sondern beschleunigt.

Chlorwasserstoff enthaltendes Tetrahydrofuran destilliert über Kopf, wird kondensiert und das Kondensat teils als Rückfluß in den oberen Kolonnenteil, teils in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet, wo sich die Umsetzung zu weiterem Dichlorbutan vollziehen kann. In manchen Fällen enthalten die über Kopf destillierenden Dämpfe auch geringe Mengen des gewünschten Endproduktes Dichlorbutan; dies hängt jedoch in bekannter Weise von dem Trennvermögen der Kolonne ab und ist für die Durchführbarkeit des Verfahrens an sich nicht ausschlaggebend.

Die Reaktionspartner können in stöchiometrischem Verhältnis oder mit einem HCl-Überschuß zweckmäßig bis zu 50 % angewandt werden.

Als Katalysatoren werden zweckmäßig aliphatische oder heterocyclische, tertiäre oder quaternäre Amine in Form der Chloride verwendet, wie bereits oben erwähnt; auch eine wässrige Zinkchloridlösung, wie dies aus der deutschen Patentschrift 926 126 bekannt ist, kann verwendet werden, sofern sie nicht zur Verharzung Anlaß gibt, wie dies im Falle ungesättigter Dichlorkohlenwasserstoffe der Fall zu sein scheint.

Die Reaktionstemperatur ist die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches und liegt im allgemeinen zwischen 60 und 180°C, vor-

zugsweise zwischen 110 und 160°C. Sie kann in gewissen Grenzen durch den angewandten Druck in der Reaktionsvorrichtung in bekannter Weise variiert werden.

Die Reaktion kann z. B. bei Atmosphärendruck, jedoch auch bei leichtem Unter- oder Überdruck durchgeführt werden. Geeignete Drücke liegen z. B. zwischen 0,5 atm und 3 atm.

Dem Reaktionsgemisch wird zweckmäßig je nach Art des Ausgangsstoffes eine Wassermenge von 10 bis 150 %, bezogen auf das Gewicht der vorhandenen Ausgangsstoffe zugeführt. Es ist auch zweckmäßig, das Wasser durch Rückführung eines Teils der neben dem Endprodukt anfallenden wässerigen Phase zuzuführen, womit im allgemeinen eine Ausbeuteerhöhung erreicht wird.

Der untere Teil (4) der Destillationskolonne hat im allgemeinen eine Theoretische-Boden-Zahl von 5 bis 50. Die Temperatur der flüssigen Phase und der Gasphase an der Abnahmestelle zwischen dem unteren und oberen Kolonnenteil liegt im allgemeinen bei 95 bis 110°C.

Der obere Kolonnenteil (5) weist ebenfalls ein Trennvermögen von 5 bis 50 theoretischen Böden auf; die Anzahl der theoretischen Böden im unteren und oberen Kolonnenteil braucht nicht gleich zu sein, d. h. die Entnahmestelle kann auch außerhalb der Mitte der Kolonne, z. B. bei 25 bis 75 % der Höhe der Gesamtkolonne, liegen.

Die Übergangstemperatur am Kopf der Kolonne entspricht etwa dem Siedepunkt des auftretenden cyclischen Äthers (Tetrahydrofuran, Dihydrofuran, Tetrahydropyran oder deren Homologe). Je größer die Trennwirkung der Kolonne, desto reiner fällt selbstverständlich das Endprodukt an, so daß der Aufwand an Trennwirkung im allgemeinen davon abhängt, welche Reinheit für das Endprodukt erforderlich ist. Die Temperaturen der Kolonne können durch die Wahl der Temperatur im Reaktionsgefäß, mit Hilfe der Kolonnenbeheizung und durch Variation des Rücklaufs in an sich bekannter Weise einreguliert werden.

Das Endprodukt kann bei vereinfachten Anordnungen noch nachweis-

309824/1175

bare Mengen des cyclischen Äthers, Chloralkanol bzw. Chloralkenol enthalten und wird, falls gewünscht, z. B. durch Destillation gereinigt. Die so abgetrennten, noch verwertbaren Stoffe führt man zweckmäßig ebenfalls in das Reaktionsgefäß zurück.

Bei geeignetem Aufwand kann man es auf die neue Weise ohne weiteres erreichen, daß das gewünschte Endprodukt so rein erhalten wird, wie dies auch bei hohen Ansprüchen wünschenswert erscheint. Da die Nebenprodukte im allgemeinen der oben beschriebenen Gleichgewichtsreaktion unterliegen, können sie durch die vorliegende Anordnung fast vollständig in den gewünschten Dichlorkohlenwasserstoff übergeführt werden, so daß dessen Ausbeute meist 90 % der Theorie erreicht oder übersteigt.

#### Beispiel 1

In eine Mischung aus 15,8 kg Tributylaminhydrochlorid, 3,6 kg Butandiol-1,4 und 0,4 kg Wasser leitet man bei 130°C stündlich 1,3 kg Butandiol-(1,4), 0,550 kg Wasser und 1,2 kg Chlorwasserstoff ein. Die entstehenden Dämpfe schickt man durch eine zweiteilige Destillierkolonne. Der untere Teil hat eine Theoretische Boden-Zahl von 15, der obere von 30. Zwischen beiden Teilen sorgt ein magnetischer Kondensatteiler für einen Rückfluß und einen Seitenstrom im Verhältnis 1 : 1. Die Temperatur der Flüssigkeit an der Abnahmestelle beträgt 100 bis 105°C. Die Dampftemperatur am Kopf der Kolonne beträgt 65 bis 70°C. Die hier übergehenden Dämpfe werden kondensiert; aus dem Kondensat leitet man 3 bis 5 kg pro Stunde als Rückfluß auf den oberen Kolonnenteil; der Rest fließt in das Reaktionsgefäß zurück. Das am Kondensatteiler aus der Kolonne entnommene Kondensat trennt sich in eine Dichlorbutan-Schicht und eine wässrige, salzsaure Schicht. Letztere wird teilweise als Wasserzufuhr in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet, der Rest wird als Reaktionswasser verworfen. Die Ausbeute an 1,4-Dichlorbutan beträgt 93 % der Theorie.

#### Beispiel 2

In eine Mischung aus 15,8 kg Tributylaminhydrochlorid, 3,6 kg Buten-2-diol-(1,4) und 0,4 kg Wasser leitet man bei 125°C stünd-

309824/1175



lich 572 g Buten-2-diol-(1,4), 400 g Wasser und 625 g Chlorwasserstoff ein. Im Übrigen verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben. Die Ausbeute an 1,4-Dichlorbutan-2 beträgt etwa 85 % der Theorie.

### Beispiel 3

In eine Mischung aus 15 kg N,N-Dimethylanilin-hydrochlorid, 3 kg Pentandiol-1,5 und 0,5 kg Wasser leitet man bei 130°C stündlich 1,2 kg Pentandiol-1,5, 1,3 kg Wasser und 0,95 kg Chlorwasserstoff ein. Im Übrigen verfährt man wie im Beispiel 1 beschrieben. Die Ausbeute an 1,5-Dichlorpentan beträgt 92 % der Theorie.

Patentansprüche

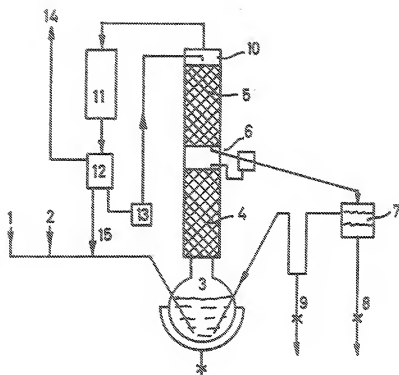
1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von in 1,4- oder 1,5-Stellung chlorierten Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung eines flüssigen Reaktionsgemisches aus 1,4- oder 1,5-Diolen und/oder entsprechenden cyclischen Äthern und Chlorwasserstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dämpfe des siedenden Reaktionsgemisches derart fraktioniert, daß ein flüssiges Gemisch der Dichlorverbindung und Wasser einerseits und ein gasförmiges Gemisch von Chlorwasserstoff, cyclischem Äther und gegebenenfalls des Restes der Dichlorverbindung andererseits erhalten wird und das gasförmige Gemisch nach der Kondensation dem Reaktionsgemisch wieder zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) ein einem mit einer aufgesetzten und eine seitliche Entnahmestelle aufweisenden Kolonne versehenen Siedegefäß, das Diol bzw. den cyclischen Äther mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls einem Katalysator bei Siedetemperatur umsetzt,
  - b) an der seitlichen Entnahmestelle der Kolonne ein flüssiges Gemisch der Dichlorverbindung und Wasser entnimmt und gegebenenfalls das hieraus abgeschiedene Wasser mindestens teilweise in das Siedegefäß zurückführt und
  - c) das am oberen Kolonnenende anfallende Gemisch von Chlorwasserstoff und cyclischem Äther dem Siedegefäß wieder zuführt.
3. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf die Herstellung von 1,4-Dichlorbutan, wobei das flüssige Gemisch aus Dichlorbutan und Wasser aus den Dämpfen des Reaktionsgemisches bei einer Kondensationstemperatur von 100 bis 105°C, bezogen auf Normaldruck, gewonnen wird.
4. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf die Herstellung von 1,5-Dichlorpentan, wobei das flüssige Gemisch aus Dichlorpentan und Wasser aus den Dämpfen des Reaktionsgemisches

bei einer Kondensationstemperatur von 100 bis 105°C, bezogen  
auf Normaldruck, gewonnen wird.

Zeichn.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG





120 2-01 AT: 06.10.71 DT: 14.06.73

309824/1175

ORIGINAL INSPECTED

261/71